

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B05D 7/24

B05D 3/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97181002.8

[43]公开日 2000 年 2 月 9 日

[11]公开号 CN 1244143A

[22]申请日 1997.10.24 [21]申请号 97181002.8

[30]优先权

[32]1996.10.25 [33]US [31]08/738,319

[32]1997.9.12 [33]US [31]08/928,931

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

[86]国际申请 PCT/US97/19294 1997.10.24

[87]国际公布 WO98/18570 英 1998.5.7

[85]进入国家阶段日期 1999.6.24

[71]申请人 特殊涂覆系统公司

地址 美国印第安纳州

共同申请人 约翰·沃里 罗杰·A·奥尔森

威廉·F·比奇

[72]发明人 约翰·沃里 罗杰·A·奥尔森

威廉·F·比奇

权利要求书 6 页 说明书 17 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 聚对二甲苯涂层的制备方法

[57]摘要

本发明公开了一种多层结构,其包括聚对二甲苯聚合物层沉积其上的第一层,还公开了制备该多层结构的方法。聚对二甲苯聚合物层显示出在粘附性和/或强度方向得到改进。聚对二甲苯聚合物层可具有较少的杂质含量。在某些实施方案中,聚对二甲苯聚合物层是在采用脉冲等离子体进行处理下形成的。

ISSN 1000-8427

权 利 要 求 书

1、一种形成聚对二甲苯聚合物层的方法，该方法包括下述步骤：
在一种基片的表面上沉积聚对二甲苯单体以形成一层；和
用脉冲等离子体处理该层。

5 2、根据权利要求 1 的方法，其中，沉积步骤与处理步骤同时进行。

3、根据权利要求 1 的方法，其中，处理步骤在沉积步骤之后进行。

4、根据权利要求 1 的方法，其中，还包含下述步骤：

10 建立本底气体的压力，使其足以使本底气体沉积在基片表面上。

5、根据权利要求 4 的方法，其中，所述建立步骤与沉积步骤同时进行。

6、根据权利要求 4 的方法，其中，本底气体的压力为约 125-约 375 毫托。

15 7、根据权利要求 4 的方法，其中，本底气体为一种烃。

8、根据权利要求 4 的方法，其中，本底气体选自甲烷、乙烷、乙烯、乙炔和其混合物。

9、根据权利要求 1 的方法，其中，处理步骤包括采用约 0.1-约 50%的占空系数。

20 10、根据权利要求 1 的方法，其中，处理步骤包括采用约 0.2-约 10%的占空系数。

11、根据权利要求 1 的方法，其中，处理步骤包括采用约 0.2%的占空系数。

25 12、根据权利要求 1 的方法，其中，处理步骤包括使用约 0.05-约 100 瓦特/英寸³的峰值功率。

13、根据权利要求 1 的方法，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 20 瓦特/英寸³的峰值功率。

14、根据权利要求 1 的方法，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 10 瓦特/英寸³的峰值功率。

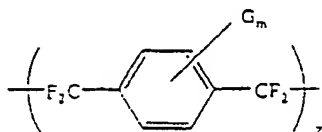
30 15、一种多层结构，其包含：

具有一个表面的第一层；和

具有第一和第二表面的聚对二甲苯聚合物层，聚对二甲苯聚合物

层的第一表面与聚对二甲苯聚合物层的第二表面相对，聚对二甲苯聚合物层沿第一层的表面设置，聚对二甲苯聚合物层由具有下述结构的物质形成：

5



其中， m 为 0、1、2、3 或 4 的整数， z 大于 1， G 为卤素、烷基、环烷基、具有通式 $\text{C}_n\text{H}_y\text{X}_w$ 的烯基或炔基，其中 X 为卤素， n 为大于 0 的整数， y 和 w 之和至多等于 $2n+1$ ，其中，聚对二甲苯聚合物层具有锌杂质含量至多为 66ppb；和

具有第一表面和第二表面的粘附增进物料层，该粘附物料层的第一表面沿聚对二甲苯聚合物层的第二表面设置。

15 16、根据权利要求 15 的多层结构，其中，粘附增进物料为有机硅烷。

17、根据权利要求 15 的多层结构，其中，粘附增进物料选自有机硅烷化合物、金属、金属氧化物和硅氧化物。

20 18、根据权利要求 15 的多层结构，其中，粘附增进物料选自金属、金属氧化物和半导体氧化物。

19、根据权利要求 15 的多层结构，还包含具有一个表面的第二层，其中，粘附物料的第二层沿第二层的表面设置，从而聚对二甲苯聚合物层设置在第一层与第二层之间。

20、根据权利要求 19 的多层结构，其中，第一层为导电层。

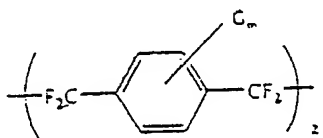
25 21、根据权利要求 20 的多层结构，其中，第二层是由导电材料形成的。

22、根据权利要求 15 的多层结构，其中，聚对二甲苯聚合物层的介电常数至多为约 2.6。

30 23、根据权利要求 15 的多层结构，其中，聚对二甲苯聚合物层的锌杂质含量为约 66ppb。

24、一种制备多层结构的方法。该方法包括下述步骤：
将一种单体沉积于一种基片的表面上以形成一层；和

用脉冲等离子体处理该层，以形成于第一层表面上的聚对二甲苯聚合物层。聚对二甲苯聚合物具有下述结构：



其中， m 为 0、1、2、3 或 4 的整数， z 大于 1， G 为卤素、烷基、环烷基、具有通式 $C_nH_xX_y$ 的烯基或炔基，其中 X 为卤素， n 为大于 0 的整数，

10 y 和 w 之和至多等于 $2n+1$ ，其中，聚对二甲苯聚合物层具有锌杂质含量至多为 66ppb.

25、根据权利要求 24 的方法，还包含下述步骤：

将聚对二甲苯二聚体气化；和

将聚对二甲苯二聚体热解以形成单体。

15 26、根据权利要求 25 的方法，其中，沉积步骤在真空室的沉积区中进行。

27、根据权利要求 26 的方法，其中，热解步骤在真空室的沉积区外部进行。

20 28、根据权利要求 27 的方法，还包含将单体送入真空室的沉积区的步骤。

29、根据权利要求 27 的方法，其中，聚合步骤包括将单体聚合以形成锌杂质含量为约 66ppb 的聚对二甲苯聚合物膜。

30、根据权利要求 24 的方法，其中，沉积步骤与处理步骤同时进行。

25 31、根据权利要求 24 的方法，其中，处理步骤在沉积步骤之后进行。

32、根据权利要求 24 的方法，还包含下述步骤：

建立本底气体的压力，足以使本底气体沉积在基片表面上。

30 33、根据权利要求 32 的方法，其中，建立步骤与沉积步骤同时进行。

34、根据权利要求 32 的方法，其中，本底气体的压力为约 125-约 375 毫托。

35、根据权利要求 32 的方法，其中，本底气体为一种烃。

36、根据权利要求 32 的方法，其中，本底气体选自甲烷、乙烷、乙烯、乙炔和其混合物。

37、根据权利要求 24 的方法，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 50% 的占空系数。

38、根据权利要求 24 的方法，其中，处理步骤包括使用约 0.2-约 10% 的占空系数。

39、根据权利要求 24 的方法，其中，处理步骤包括使用约 0.2% 的占空系数。

40、根据权利要求 24 的方法，其中，处理步骤包括使用使用约 0.05-约 100 瓦特/英寸³的峰值功率。

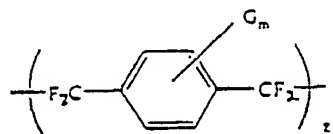
41、根据权利要求 24 的方法，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 20 瓦特/英寸³的峰值功率。

42、根据权利要求 24 的方法，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 10 瓦特/英寸³的峰值功率。

43、一种多层结构，其包含：

具有一个表面的第一层；和

沿第一层表面设置的聚对二甲苯聚合物层，聚对二甲苯聚合物层由具有下述结构的物质形成：



其中， m 为 0、1、2、3 或 4 的整数， z 大于 1， G 为卤素、烷基、环烷基、具有通式 $C_nH_nX_n$ 的烯基或炔基，其中 X 为卤素， n 为大于 0 的整数， y 和 w 之和至多等于 $2n+1$ ，其中，聚对二甲苯聚合物层具有锌杂质含量至多为 66ppb；并且，其中聚对二甲苯聚合物层是通过下述方法形成的，所述方法包括下述步骤：

将聚对二甲苯单体沉积于一种基片的表面上以形成一层；和用脉冲等离子体处理该层。

44、根据权利要求 43 的多层结构，其中，沉积步骤与处理步骤

同时进行。

45、根据权利要求 43 的多层结构，其中，处理步骤在沉积步骤之后进行。

46、根据权利要求 43 的多层结构，还包含下述步骤：

5 建立本底气体的压力，足以使本底气体沉积在基片表面上。

47、根据权利要求 46 的多层结构，其中，建立步骤与沉积步骤同时进行。

48、根据权利要求 46 的多层结构，其中，本底气体的压力为约 125-约 375 毫托。

10 49、根据权利要求 46 的多层结构，其中，本底气体为一种烃。

50、根据权利要求 46 的多层结构，其中，本底气体选自甲烷、乙烷、乙烯、乙炔和其混合物。

51、根据权利要求 43 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 50% 的占空系数。

15 52、根据权利要求 43 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.2-约 10% 的占空系数。

53、根据权利要求 43 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.2% 的占空系数。

20 54、根据权利要求 43 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.05-约 100 瓦特/英寸³ 的峰值功率。

55、根据权利要求 43 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 20 瓦特/英寸³ 的峰值功率。

56、根据权利要求 43 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 10 瓦特/英寸³ 的峰值功率。

25 57、一种多层结构，其包含：

具有一个表面的第一层；和

沿第一层表面设置的聚对二甲苯聚合物层，其中，聚对二甲苯聚合物层是通过下述方法形成的，所述方法包括下述步骤：

30 将聚对二甲苯单体沉积于一种基片的表面上以形成一层；和
用脉冲等离子体处理该层。

58、根据权利要求 57 的多层结构，其中，沉积步骤与处理步骤同时进行。

59、根据权利要求 57 的多层结构，其中，处理步骤在沉积步骤之后进行。

60、根据权利要求 57 的多层结构，还包含下述步骤：

建立本底气体的压力，足以使本底气体沉积在基片表面上。

5 61、根据权利要求 60 的多层结构，其中，建立步骤与沉积步骤同时进行。

62、根据权利要求 60 的多层结构，其中，本底气体的压力为约 125-约 375 毫托。

63、根据权利要求 60 的多层结构，其中，本底气体为一种烃。

10 64、根据权利要求 60 的多层结构，其中，本底气体选自甲烷、乙烷、乙烯、乙炔和其混合物。

65、根据权利要求 57 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 50% 的占空系数。

15 66、根据权利要求 57 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.2-约 10% 的占空系数。

67、根据权利要求 57 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.2% 的占空系数。

68、根据权利要求 57 的多层结构，其中，处理步骤包括使用使用约 0.05-约 100 瓦特/英寸³的峰值功率。

20 69、根据权利要求 57 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 20 瓦特/英寸³的峰值功率。

70、根据权利要求 57 的多层结构，其中，处理步骤包括使用约 0.1-约 10 瓦特/英寸³的峰值功率。

25 71、根据权利要求 15 的多层结构，其中，聚对二甲苯聚合物层还包括除聚对二甲苯单体之外的化学物质。

72、根据权利要求 43 的多层结构，其中，聚对二甲苯聚合物层还包括除聚对二甲苯单体之外的化学物质。

73、根据权利要求 57 的多层结构，其中，聚对二甲苯聚合物层还包括除聚对二甲苯单体之外的化学物质。

说 明 书

聚对二甲苯涂层的制备方法

相关专利申请的交叉参考

- 5 本申请是题为“聚对二甲苯聚合物层”、申请日 1997 年 1 月 31 日的美国专利申请序列号 08/791,609 的继续申请(根据 35 U.S.C. § 120), 上述申请又是题为“聚对二甲苯聚合物层”、申请日 1996 年 10 月 25 日的美国专利申请序列号 08/738,319 的继续申请(根据 35 U.S.C. § 120).

10 发明领域

本发明涉及改进的聚对二甲苯聚合物层、其制备方法和其使用方法。

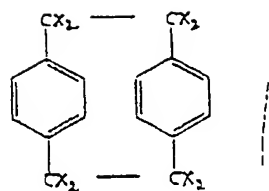
发明背景

- 15 半导体材料广泛用在用于制造电子产品如计算机和电视的集成电路中。这些集成电路通常是将许多的晶体管集成在单晶硅芯片上以实现复杂的功能和贮藏数据。半导体和电子元件的生产商以及最终的消费者均希望集成电路在完成更多的工作的同时可花费更少的时间、产品包装更小以及消耗更少的能量。然而, 这些愿望相互之间存在着矛盾。例如, 对于给定的电路而言, 简单地将特性尺寸从 0.5 微米压
- 20 缩至 0.25 微米将使能量消耗增加 30%。类似地, 运行速度增加一倍通常也使能量消耗增加一倍。微型化一般也会导致携带信号穿过芯片的半导体之间增加电容耦合或交扰现象。这可能会限制可达到的速度并使用于确保正常装置运行的噪声容限降级。

- 25 减少能耗及交扰的方式之一是降低电绝缘层的介电常数, 所述电绝缘层将集成电路中导电材料分层。此外, 由于操作过程可能在高温下进行, 因而应优选采用具有较高热稳定性的材料来形成绝缘层。

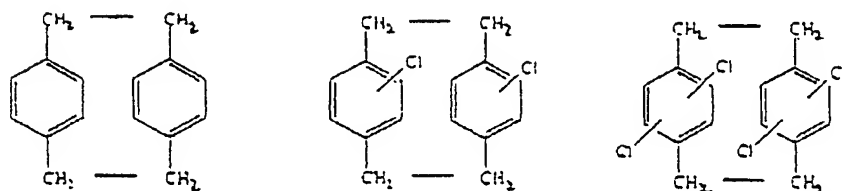
二氧化硅是最常见的用于集成电路绝缘层的材料。但是, 由于二氧化硅的介电常数较高约为 3.9, 使得其也不甚理想。

- 30 业已提出采用由聚对二甲苯聚合物形成的层作为集成电路的绝缘层, 其原因是这种材料具有较低的介电常数及较高的熔点。聚对二甲苯聚合物为可由具有下述结构的二聚体为原料制备的聚对二甲苯:



其中, X 通常为氢或卤素。聚对二甲苯二聚体的最普通形式包括下述结构:

10



15

由这些聚对二甲苯二聚体形成的聚合物膜具有比较低的介电常数和较高的熔点。但是，这些聚对二甲苯聚合物膜的介电常数还是较高，并且热稳定性较差，因此将它们用于集成电路中不具吸引力。

20 通常,采用气相沉积法由聚对二甲苯二聚体形成聚对二甲苯聚合物层。“应用聚合物科学杂志”, 13, 2325(1969)公开了一种气相沉积方法。按照这种通常被称之为 Gorham 法的方法,聚对二甲苯二聚体在升高的温度下裂解以产生具有下述结构的聚对二甲苯单体:

25



30

这种聚对二甲苯单体在从约室温至约-35℃的温度下凝结在基片上。在这些条件下，聚对二甲苯单体同时在基片上进行聚合以形成粘结在基片上的聚对二甲苯聚合物层。

US 5,268,202(You)公开了由除聚对二甲苯二聚体之外的物质形

成聚对二甲苯膜的气相沉积法。该文献所公开的方法包括在进行沉积的真空室内形成单体蒸气，排除了在基片上沉积之前由聚对二甲苯二聚体方法提供的纯化机会。因而，形成的除对二甲苯层杂质含量较高。例如，“真空科学与技术杂志”，A11(6)，3057(1993)表明，采用 US 5,268,202 的方法形成的聚对二甲苯膜的锌杂质含量为约 3%。锌含量如此高导致与聚对二甲苯膜相关的一系列问题，例如，当聚对二甲苯膜用于多层结构中时，将使介电常数增加、表面电阻率下降、层内离子运动、膜表面带电效应和/或电子扰动形成。结果，这些聚对二甲苯膜并不能用于集成电路中。

在许多系统中已提出联合使用等离子体与气相沉积。例如，下述文献即公开了使用脉冲等离子体以控制硅上的氟碳薄膜：DUMIC 会议，1997 年 2 月 11 日，ISMIC-222D/97/0098-105(以下称为“DUMIC”)。这次参考文献致力于控制 CF_3 、 CF_2 和 CF 的相对数量而不是对沉积速度、沉积效率或形成的表面的粘附性的作用。进而，DUMIC 并未提出采用脉冲等离子体来形成聚对二甲苯聚合物膜。正如本领域技术人员所公知的那样，用于脉冲等离子体技术中的参数变化(如峰值功率振幅、峰值功率频率和占空系数)将取决于沉积过程中产生的表面。

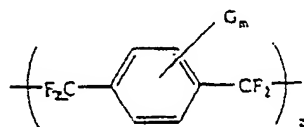
因此，人们仍寄希望于开发一种电绝缘层用于电子装置的集成电路中，这种电绝缘层应具有较低的介电常数和较高的熔点。另外，人们还希望找到一种由聚对二甲苯聚合物形成的绝缘层。

发明概述

广义而言，本发明涉及改进的聚对二甲苯聚合物层，其制备方法以及聚合物层的使用方法。一方面，改进的聚对二甲苯聚合物层具有含量较低的杂质如锌。另一方面，改进的聚对二甲苯聚合物层是采用脉冲等离子体处理形成的。另一方面，改进的聚对二甲苯聚合物层中掺杂入其它化学物质。另一方面，上述各不同方面组合形成改进聚对二甲苯聚合物层，其具有含量较低的杂质、由脉冲等离子体处理形成和/或其中掺杂入其它化学物质。

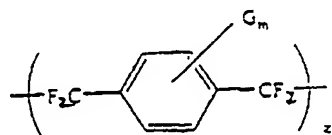
在一个说明性实施方案中，本发明提供了一种形成聚对二甲苯聚合物层的方法。该方法包括将聚对二甲苯的单体沉积于基片表面上形成一层，用脉冲等离子体对该层进行处理。

在另一个说明性实施方案中，本发明提供了一种多层结构。该结构包含第一层、聚对二甲苯聚合物层和粘附增进物料层。聚对二甲苯聚合物层沿第一层进行设置，粘附增进物料层沿粘附增进物料层设置。聚对二甲苯聚合物层是由具有下述结构的物质形成的：



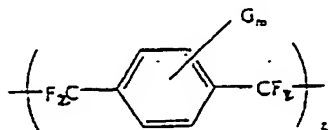
其中， m 为 0、1、2、3 或 4 的整数， z 大于 1， G 为卤素、烷基、环烷基、具有通式 $\text{C}_n\text{H}_y\text{X}_w$ 的烯基或炔基，其中 X 为卤素， n 为大于 0 的整数， y 和 w 之和至多等于 $2n+1$ ，其中，聚对二甲苯聚合物层具有锌杂质含量至多为 66ppb (十亿分之 66)。

在另一个说明性实施方案中，本发明提供了一种制备多层结构的方法。该方法包括将一种单体沉积于一种基片的表面上以形成一层，用脉冲等离子体处理该层形成于第一层表面上的聚对二甲苯聚合物层。聚对二甲苯聚合物具有下述结构：



其中， m 为 0、1、2、3 或 4 的整数， z 大于 1， G 为卤素、烷基、环烷基、具有通式 $\text{C}_n\text{H}_y\text{X}_w$ 的烯基或炔基，其中 X 为卤素， n 为大于 0 的整数， y 和 w 之和至多等于 $2n+1$ ，其中，聚对二甲苯聚合物层具有锌杂质含量至多为 66ppb。

在另一个说明性实施方案中，本发明提供了一种多层结构。该结构包含第一层和沿第一层表面上设置的聚对二甲苯聚合物层。聚对二甲苯聚合物层是由具有下述结构的物质形成的：



其中, m 为 0、1、2、3 或 4 的整数, z 大于 1, G 为卤素、烷基、环烷基、具有通式 $C_nH_xX_n$ 的烯基或炔基, 其中 X 为卤素, n 为大于 0 的整数, y 和 w 之和至多等于 $2n+1$, 其中, 聚对二甲苯聚合物层具有锌杂质含量至多为 66ppb. 聚对二甲苯聚合物层是通过下述方法形成的, 所述方法包括下述步骤: 将聚对二甲苯单体沉积于一种基片的表面上以形成一层; 用脉冲等离子体处理该层。

在另一个说明性实施方案中, 本发明提供了一种多层结构。该结构包含第一层和沿第一层表面上设置的聚对二甲苯聚合物层。聚对二甲苯聚合物层是通过下述方法形成的, 所述方法包括下述步骤: 将聚对二甲苯单体沉积于一种基片的表面上以形成一层, 用脉冲等离子体处理该层。

附图简述

参考下述附图以及下述详细说明, 可更清楚地理解本发明的优点和特点, 其中:

图 1 为本发明多层结构的一种实施方案的截面图;

图 2 为本发明多层结构的另一种实施方案的截面图;

图 3 为真空沉积系统实施方案的方框图, 该系统用于形成本发明的聚对二甲苯聚合物层;

图 4 为一种包含本发明多层结构的集成电路的实施方案的一部分的截面图; 和

图 5 为一种真空室实施方案的方框图, 该真空室可用于形成本发明的聚对二甲苯聚合物层。

发明详述

图 1 描述了本发明的多层结构 10. 结构 10 包括基片层 12 和聚对二甲苯聚合物层 14. 所谓“聚对二甲苯聚合物”是指聚对二甲苯。通常聚对二甲苯聚合物是由聚对二甲苯二聚体形成的。

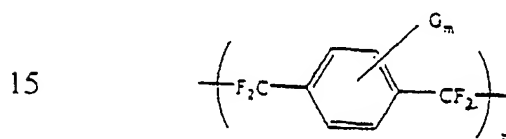
基片层 12 可由任一种能在其上沉积聚对二甲苯聚合物层 14 的材料形成。这些材料可包括导电材料和非导电材料。根据应用场合不同可选择具体的由其形成层 12 的材料, 这种材料对本领域技术人员而言是公知的。例如, 基片层 12 可由有机材料或无机材料形成, 包括但不限于: 铝、铁、钢、钼、氧化铝、氧化钛、氧化铅、氧化铜、氧化铁、氧化铍、氧化锰、氧化钨、氧化钽、氧化钒、硅氧烷、天然橡胶、塑

料、复合塑料、纤维素材料、环氧化合物、热固性化合物、热塑性化合物、硅氧化物(如飞灰、水合二氧化硅、二氧化硅、石英、气凝胶、干凝胶和烟化二氧化硅)等。进而,层 12 可包含砷化镓或其它二元(binary)半导体。

5 基片层 12 也可由真空可相容的液体形成。本文中所谓“真空可相容”是指一种在所用真空室的操作压力下具有某一蒸汽压的物质,以致真空室可抽吸的最小压力与该真空可相容材料的存在与否无关。真空可相容的液体的一个实施例为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

在某些实施方案中,基片层 12 为以是印刷电路板、硅板、玻璃纤维板、硅晶片、纸、键垫、导管、起搏器盖、皮下探针、鸟羽毛、硅氧烷 O-环、机械设备如机动车的部件等。

聚对二甲苯聚合物层 14 是由具有下述结构的物质形成的:



其中, m 为 0、1、2、3 或 4 的整数, z 大于 1, G 为卤素、烷基、环烷基、具有通式 $C_nH_nX_n$ 的烯基或炔基, 其中 X 为卤素, n 为大于 0 的整数, z 为 1。如果 G 为烷基(即饱和烃基), 则 y 和 w 之和等于 $2n+1$ 。如果 G 为环烷基、烯基或炔基(即 G 至少具有一个不饱和度), 则 y 和 w 之和小于 $2n+1$ 乘以两倍不饱和度。

图 2 描述了另一种本发明的多层结构 20。结构 20 包含设置在第一层材料 16 与第二层材料 18 之间的聚对二甲苯聚合物层 14。虽然不限这这些材料, 但是, 层 16 和 18 可由上述关于基片层 12 所列出的材料中的任一种形成。进而, 层 16 和/或层 18 可具有上述基片层 12 的任一种形状。层 16 和/或层 18 也可取其它形状。

在某些实施方案中, 层 16 和层 18 每一层均可由至少部分导电的材料形成。在这些实施方案中, 层 16 和 18 可由使用标准光刻技术和蚀刻技术的金属形成。对于这些实施方案, 层 16 和层 18 可分别相应于接电层、接地层或金属内连交线层。其它用于形成层 16 和 18 的方法是本领域技术人员公知的, 它们也在本发明的范围之内。

在某些实施方案中，聚对二甲苯聚合物层 14 可能较难粘附于某些其它材料上。对于这些实施方案，希望增进层 14 与其它表面的粘附。因此，聚对二甲苯聚合物层 14 可进行某些表面处理以增加其粘附于其它表面的能力。这种处理例如包括：连续等离子体处理（即基本上 5 100% 占空系数）、电晕处理、电荷处理和/或其它表面粗糙化处理。这些处理方式是本领域技术人员公知的，它们也在本发明的范围之内。例如，在连续等离子体处理中，射频 (RF) 发生器可与一种或多种气体的本底压力结合使用以产生等离子体。

在聚对二甲苯单体沉积过程中，发现采用等离子体脉冲可增加聚对二甲苯单体的粘附性。所谓“脉冲等离子体处理”是指其中占空系数 10 （即在处理期间等离子体所需时间的百分数）小于约 100% 的等离子体处理。通常，脉冲等离子体处理的占空系数至多为约 50%。优选脉冲等离子体处理的占空系数为约 0.1%-约 50%，更优选约 0.1%-约 10%，首选约 0.2%。

15 图 3 显示了一种实施方案中具有适宜用于本发明形成聚对二甲苯聚合物层的脉冲等离子体源的真空系统 80 的方框图。系统 80 包括聚对二甲苯单体源 82、沉积室 84、基片 86 和压盘 88（见以下讨论）。此外，系统 80 还包括与室 84 相连的脉冲等离子体源 90，其对沉积至基片 86 上的聚对二甲苯聚合物层进行脉冲等离子体处理。脉冲等离子体源 90 包括 RF 发生器 92（300-1 型 RF 发生器，购自 Technics Company, 20 Alexandria, VA）。定时组件 93（DMP10-、1-、4-型，购自 Dynatronics, Amery, WI）使脉冲等离子体 92 与定时电路 94 相连接以控制脉冲等离子体处理的占空系数。这种定时电路 94 是本领域技术人员公知的。进而，虽然在本发明公开了特定的 RF 发生器和定时组件，但其它此类装置是本领域技术人员公知的，并属于本发明范围之内。 25

在脉冲等离子体处理期间，在室 82 中存在聚对二甲苯单体的本底压力（如约 10-约 15 毫托）。当聚对二甲苯单体沉积至基片 86 的表面上时，发生脉冲等离子体处理。例如，如果脉冲等离子体的占空系数为约 0.2%，则 RF 发生器的接通时间占聚对二甲苯单体沉积至基片 86 30 表面上的时间的约 0.2%。在等离子体内，各种离子、基团和其它形式均由聚对二甲苯单体气体形成。这些形式通常具有很高的粘附系数，并高效沉积至基片 86 的表面上，使得聚对二甲苯聚合物层具有如前所

述的增强性能。

在脉冲等离子体期间 RF 发生器 92 的峰值功率可根据形成的聚对二甲苯聚合物层所需的性能而进行变化。通常，该峰值功率取决于沉积室的体积，随沉积室体积的增大峰值功率增加。如果发生器 92 的峰值功率太低，则脉冲等离子体处理对于改进聚对二甲苯聚合物层的性能的作用可能很小。然而，如果发生器 92 的峰值功率太高，则形成的聚对二甲苯聚合物层太脆、不透明或具有其它不希望的性能。因此，脉冲等离子体处理期间的 RF 发生器 92 的峰值功率与沉积室的体积之比优选为约 0.05-约 100 瓦特/英寸³，优选约 0.1-约 20 瓦特/英寸³，
10 首选约 0.1-约 10 瓦特/英寸³。

与聚对二甲苯单体沉积期间采用脉冲等离子体处理相关的粘附性增加将导致形成的聚对二甲苯聚合物膜厚度增加以及聚对二甲苯单体沉积速度增加。

在保持其它变量恒定时，相对于未采用脉冲等离子体处理形成的聚对二甲苯聚合物膜来说，采用脉冲等离子体处理形成的聚对二甲苯聚合物层的厚度优选至少为约 1.5 倍，更优选至少约 2 倍，首选至少约 3 倍。

在保持其它变量恒定时，相对于未采用脉冲等离子体处理形成的聚对二甲苯聚合物膜来说，采用脉冲等离子体处理聚对二甲苯单体的沉积速度优选至少为约 1.5 倍，更优选至少约 2 倍，首选至少约 3 倍。

令人惊奇地发现，除了能增强粘附性外，采用脉冲等离子体对聚对二甲苯聚合物层表面进行处理还有其它优点。优点之一是，对聚对二甲苯聚合物层形成于其上的表面的控制得到改善。通常，当在基片表面上形成用于电子工业的聚对二甲苯聚合物层时，最好是在基片边缘处留下约 1 毫米厚度的面积，其基本上无聚对二甲苯聚合物。这一概念通常在本领域内被称之为边缘排除。此外，最大地减少于基片底面(即不直接面对聚对二甲苯单体气体的一侧)上形成的聚对二甲苯聚合物的量也是有益的。在实现这些目标的同时也会产生其它问题，这是由于沉积过程中基片通常仅在选择的位置(例如 6 个位置)上被
25 夹紧在台板上而造成的，如 US 5,546,473 所述，该文献引入本文作为参考。令人惊奇地发现，相对于聚对二甲苯聚合物层不进行脉冲等离子体处理或进行连续等离子体处理来说，当聚对二甲苯聚合物层进行
30

脉冲等离子体处理时，可以实现增强边缘排除并减少在基片的底面上形成聚对二甲苯聚合物层。

当形成聚对二甲苯聚合物层时采用脉冲等离子体处理的另一个优点涉及形成的聚对二甲苯聚合物层的介电常数。在许多实施方案中，如当聚对二甲苯聚合物层用作绝缘层时(如电子工业中)，聚对二甲苯聚合物层最好是具有很小的介电常数。进而，通常希望聚对二甲苯聚合物层的面内介电常数(即，与基片平面平行的介电常数)和面外介电常数(即，与基片垂直平面上的介电常数)基本相等。出人意料地发现，与未进行脉冲等离子体处理或进行连续等离子体处理的聚对二甲苯聚合物层的介电常数相比，对聚对二甲苯聚合物层进行脉冲等离子体处理使得聚对二甲苯聚合物层具有减小的介电常数，并且令人惊奇地发现，与未进行脉冲等离子体处理或进行连续等离子体处理的聚对二甲苯聚合物层的面内介电常数值与面外介电常数值相比，进行脉冲等离子体处理的聚对二甲苯聚合物层的面内介电常数值与面外介电常数值更接近相同。因此，相对于未采用脉冲等离子体处理形成的聚对二甲苯聚合物层来说，采用了脉冲等离子体处理形成的聚对二甲苯聚合物层可减小介电常数和/或介电常数更为各向同性。

可在以聚对二甲苯单体沉积过程中或沉积之后对聚对二甲苯聚合物层进行脉冲等离子体处理或连续等离子体处理。此外，在等离子体处理过程中，除聚对二甲苯单体之外的气体(即本底气体)的本底压力也可存在。优选在沉积室中本底气体的压力为约 125-约 375 毫托，更优选约 200-约 300 毫托，首选约 240-约 260 毫托。在某些实施方案中，本底气体由一种或多种惰性气体组成。这些惰性气体的实例包括氦、氖、氩和氙。在其它实施方案中，本底气体可包括一种或多种烃。此类烃本底气体为饱和烃、不饱和烃、芳香烃、直链烃、支链烃、环烃等。适用于作为本底气体的烃的实例包括但不限于：甲烷、乙烷、乙烯和乙炔。在某些实施方案中，本底气体可包含一种或多种惰性气体和一种或多种烃气体。业已发现，采用一种或多种烃气体将使聚对二甲苯聚合物层具有改进的性能(见下述讨论)。

可以理解，上述聚对二甲苯聚合物层的处理可对整个聚对二甲苯聚合物层进行或对部分聚对二甲苯聚合物层进行。此外，当公开了某些聚对二甲苯聚合物层的处理方式后，可以理解，对聚对二甲苯聚合

物层的其它处理以增强这些层的增粘附性或其它性能对本领域的技术人员是很明显的，它们也在本发明的范围之内。

5 聚对二甲苯聚合物通常为高度结晶的线型物质，它可限制这些层的强度或物理性质。为了改进聚对二甲苯聚合物层的强度，除聚对二甲苯单体外的其它化学物质(如单体)也可在形成层的过程中加至层中。当向聚对二甲苯聚合物层中掺杂时，这些附加组分应允许交联，增强形成层的强度和/或粘附性。这些化学物质的代表性和非限定性实例包括具有分子式 C_xH_y 的那些，其中， x 和 y 为至少 1 的整数。

10 可通过例如在聚对二甲苯单体沉积过程中在沉积室内形成这些其它组分的本底压力来完成这些化学物质向聚对二甲苯聚合物层的掺入。在某些实施方案中，当一种或多种这些化学物质的本底压力存在于沉积室中时，可采用脉冲等离子体处理或连续等离子体进行处理，当然，这种脉冲等离子体处理或连续等离子体处理并非必须的。

15 在本发明向聚对二甲苯聚合物中掺入除聚对二甲苯单体之外的化学物质的实施方案中，优选向聚对二甲苯聚合物中掺入的化学物质的量应使聚对二甲苯聚合物层的性质得到改进，如实现如前所述本发明的至少一个优点。

在某些实施方案中，可通过在层 16 与层 14 间和/或在层 18 与层 14 间提供粘附增进材料以达到增强粘附性的要求。

20 或者，层 16 和/或层 18 可由粘附增进材料形成。适用于本发明的粘附增进材料包括但不限于：有机硅烷化合物、金属、金属氧化物和半导体氧化物。有机硅烷化合物的实例包括 A-150(购自 Union Carbide Technologies)、A-174(Union Carbide Technologies)和 VM 651(购自 DuPont Chemicals)。其它此类粘附增进材料是本领域技
25 术人员公知的，它们也属于本发明的保护范围之内。可以理解，对这些实施方案而言，层 14 可以进行或不进行任何上述表面处理。

对于某些应用场合，防止材料通过聚对二甲苯聚合物层 14 扩散是有利的。对这些应用场合，层 16 和/或层 18 可由减少或消除材料通过聚对二甲苯聚合物层 14 扩散的材料形成。适用于这些应用场合的材料例如公开于 US 5,470,802 中。其它此类材料在本领域技术人员公知的，它们也属于本发明的保护范围之内。

对某些应用如电子线路而言，希望形成较平的层，但是，由于聚

对二甲苯聚合物层 14 比较共形的，层 14 可能不会具有理想的平整度。因此，通过研磨或处理层 14 以使其更为平整是有益的，本领域中通常将该过程称为平面化。然而，在某些实施方案中，层 14 可能难于进行平面化处理。对这些实施方案，层 16 和/或层 18 可由更易于平面化的材料形成。一般说来，这样一种材料为介电材料，但是，在某些时候，其可成为一种导电体。

图 4 显示了按照本发明的多层电子线路的一部分 30。该部分 30 包括硅晶片基片 22、电绝缘层 24、导电层 26、导电层 28 和设置在层 26 与 28 之间的聚对二甲苯聚合物层 14。

10 硅晶片基片 22 可由任一种用于电子工业中的标准基片材料形成，例如硅板或玻璃纤维板。其它用于晶片基片 22 的适宜结构是本领域技术人员公知的，它们也在本发明的范围之内。

电绝缘层 24 通常用于保护晶片基片 22 不受导电层 26 和 28 的影响。层 24 通常由二氧化硅形成，当然也可以使用其它适宜的材料。
15 电绝缘层 24 可按照本领域技术人员公知的任一种标准技术形成。

导电层 26 和 28 可由金属或其它适用于电子线路的材料形成。层 26 和 28 可包含金属导体线，其按照标准光刻技术和蚀刻技术形成。对于该实施方案，层 26 和 28 可均相应于接电层、接地层或内连交线层。

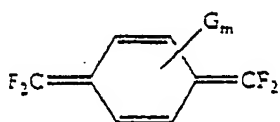
20 导电层 26 和 28 可通过聚对二甲苯聚合物层 14 使用通路(vias)或孔(未示出)内连，它们是由本领域技术人员公知的常规方法在聚对二甲苯聚合物层中形成的。

按照本发明，聚对二甲苯聚合物层 14 采用蒸气沉积法形成。优选蒸气沉积法允许在真空室的沉积部分之外形成单体，从而使单体在沉积至基片上之前可进行纯化处理。在特别优选的实施方案中，聚对二甲苯聚合物层 14 采用如图 5 所示的真空室 40 形成。真空室 40 包括
25 气化区 42、热解区 44、热解后区 46 和沉积区 48。这种真空室的实例公开于 US 5,546,473 中，该文献引入本文作为参考。

将具有以下结构的二聚体物质置于约室温的气化区 42 中，随后，
30 加热至约 70-约 150℃使二聚体气化：



-10-



20

25

30

单体沉积后，装置 54 可用于增加基片 50 和台板 52 的温度到约 100℃ 至约 400℃ 以使聚对二甲苯聚合物层退火。然而，需要指出，聚对二甲苯单体会在如上所述基片 50 的温度下自发聚合。

在将二聚体放入气化区 46 之前，首先将二聚体进行纯化处理。
5 由于本发明的二聚体具有高度对称性，其易于通过结晶法进行纯化。通常，这些溶剂是较不对称的从而具有高温溶解度系数。然而，如果溶剂太对称，使溶剂与二聚体分离将是困难的。尽管不受任何理论的限制，但据信，溶剂/二聚体分离难度增加是由于溶剂在二聚体晶格中的偶然容纳造成的。适用于本发明二聚体结晶的溶剂包括但不限于氯仿、四氯化碳、二氯甲烷和直链烃如正己烷和正庚烷。在优选的实施方案中，溶剂为正己烷。在将二聚体溶解于溶剂中后，通常将所得溶液通过色谱床，该色谱床包括极性物质如氧化铝。色谱床的极性性质将除去存在于溶液中的多数极性或离子性杂质。进而，通过色谱床过滤可除去存在于溶液中的微细杂质。

15 采用上述过程可减少聚对二甲苯聚合物层中的杂质含量。例如，按照本发明，聚对二甲苯聚合物层的锌杂质含量可为 66ppb 或更少。本发明的这一特点是非常有益的，这是因为，聚对二甲苯聚合物中的杂质可能导致若干种不同的负作用，包括但不限于：增加聚对二甲苯聚合物层的介电常数、降低聚对二甲苯聚合物层的表面电阻率和/或降低多层结构内的电子扰动。

在本发明中具体公开制备聚对二甲苯聚合物层 14 的具体装置和方法的同时，本领域技术人员将可以理解，至少这些装置和方法的一部分是可以改变或改进的，这种改变和改进也在本发明的范围之内。例如，除了采用如前所述升高温度以使聚对二甲苯二聚体键断裂之外，聚对二甲苯二聚体还可采用等离子体使其断裂。这种方法公开于
25 例如俄罗斯专利 RU 2,000,850 和 RU 2,002,519 中。

当用于集成电路或用于其它电子应用场合时，聚对二甲苯聚合物层 14 应具有最小的介电常数以增强电路运行速度并降低能量消耗。因而，这些聚对二甲苯聚合物层的介电常数优选至多为约 2.6，更优选至多为约 2.4，首选至多约 2.2。

30 具有较低的耗散因子可降低在集成电路中的信号损失。因此，本发明的聚对二甲苯聚合物层的耗散因子优选小于约 0.001。

按照本发明，厚度约 1 微米的聚对二甲苯聚合物层优选具有至少约 750 伏的击穿电压。

聚对二甲苯聚合物层 14 的杨氏系数约为 5 千兆帕斯卡。使聚对二甲苯聚合物层断裂的伸长率优选至少为约 20%。

5 聚对二甲苯聚合物层 14 的最终拉伸强度优选至少为约 122 百万帕斯卡。

按照本发明，聚对二甲苯聚合物层的吸水值至多为约 0.5%（重量），更优选至多约 0.2%（重量），首选至多约 0.1%（重量）。

按照本发明，聚对二甲苯聚合物层的热稳定性应优选在至少约 10 450℃下 2 小时时，这些层显示出重量损失小于 1%（重量）。

聚对二甲苯聚合物层的结晶熔点优选高于约 500℃。

按照本发明，聚对二甲苯聚合物层的表面电阻率优选约 1.3×10^{14} 欧姆。

聚对二甲苯聚合物层 14 的体积电阻率优选约 5.3×10^{16} 欧姆。

15 按照本发明，聚对二甲苯聚合物层的比重优选约为 1.58。

聚对二甲苯聚合物层 14 在 25℃ 时的热膨胀优选至多为约 35ppm。

按照本发明，聚对二甲苯聚合物层的磨擦系数为约 0.2。

20 以下是本发明实施方案的说明性实施例，它们并不构成对本发明范围的限制。

实施例 1

下述方法是在夹套索氏萃取器（可由 Lab Glass, Vineland, NJ 以目录号 LG-6950 获得，或者从 Chem Glass, Vineland, NJ 以目录号 CG-1328 获得）中进行。将一定量用于合成本发明聚对二甲苯聚合物层的粗二聚体放置在玻璃萃取锥形管中，在该管的底部设有烧结玻璃圆板。在锥形管的底部放置颗粒氧化铝的短色谱床。所购买的该锥形管直径为 41 毫米，高度为 130 毫米。锥形管的高度增至 180 毫米以适应粗二聚体更多的试样（即，多达约 70 克）。

30 将沸腾的正己烷的烧瓶放置在锥形管的下面，气体正己烷在安装于锥形管上方的冷凝器中冷凝。冷凝后的正己烷滴在粗二聚体上形成冷凝正己烷、纯化的二聚体和杂质的浸取液，其包含脏物、灰尘和/或由二聚体形成的聚合物或低聚物。浸取液通过色谱床和在锥形管底

部的烧结玻璃。由于氧化铝的极性性质，色谱床可除去存在于浸取液中的多数极性或离子性杂质。

采用虹吸机理定期性地将容纳于索氏萃取器中的浸取液放空。该过程使来自浸取液的正己烷再返回至沸腾正己烷烧瓶中。在约 10-约 20 小时以后，粗二聚体终止于沸腾正己烷烧瓶中。

在沸腾正己烷中进行的萃取加速了二聚体的溶解过程。为此，在萃取器(extraction volume)周围围绕导管夹套，从而通过正己烷蒸气使萃取器加热，这些蒸气由沸腾烧瓶移动至冷凝器。尽管这种热过滤方法是有益的，因为，当溶液被加热时，杂质被除去；但需要指出的是，在常规结晶设备中，当使用可燃性溶剂时，这种热滤方法可能是困难的和/或危险的。进而，对于实际原因，这种过滤过程可在低于溶剂沸点的温度下进行，导致增加溶剂使用并降低二聚体的溶解性。然而，采用索氏萃取器后，沸腾溶剂蒸气通过夹套保持在装置内，增加了纯化过程的效率。

本发明制得的纯化的二聚体可通过对气化的二聚体的电感耦合等离子体-质谱进行试验。在此过程中，试样形成灰分以除去含碳组分，留下待检测的不挥发性痕量元素的氧化物。这种灰分吸收入缓冲水溶液中。试样灰分的缓冲水溶液供入已激励的等离子体中。等离子体的高温使痕量元素雾化。将雾化的等离子体送入对每一种具体杂质元素进行定量的质谱仪源中。

表 1 示出了结果，该结果表明，锌杂质含量为约 66ppb。该方法并不涉及直接测定由单体形成的聚对二甲苯聚合物层中杂质含量。然而，通过测量用于聚对二甲苯聚合物膜合成原料(即，二聚体)中的杂质含量，该方法确实可提供本发明聚对二甲苯聚合物膜可能的杂质含量的上限值。

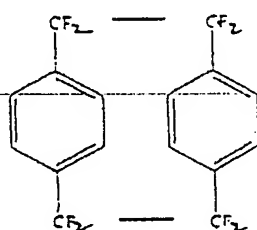
表 1

元素	杂质含量(ppb)
Al	460
Ba	6.2
Be	<10
Bi	<10
Cd	<12
Ca	660
Cs	880
Cr	10
Co	<1
Cu	<5
Ga	<1
In	<1
Fe	140
Pb	7.4
Li	37
Mg	83
Mn	2.3
Mo	<5
Ni	7.8
K	99
Rb	<1
Ag	<10
Na	500
Sr	<1
Th	<10
Sn	310
V	<1
Zn	66
Zr	<10

按照本方法，为了纯化约 70 克的粗二聚体，采用约 3 升的正己烷。在该方法的实施方案中，采用 1 升的烧瓶，其含有初始体积为约 0.7 升的正己烷。

实施例 2

按照如下所述在不采用脉冲等离子体处理时形成聚对二甲苯聚合物层。沉积装置如 US 5,546,473 所述。将 0.5 克的聚对二甲苯二聚体置于气化区内的坩埚中。聚对二甲苯二聚体具有下述分子结构：



将坩埚加热至 105℃ 并加热 30 分钟，将二聚体气化。将气化后的二聚体通入保持在 640℃ 的热解区。二聚体热解在热解区形成聚对二甲苯单体，将聚对二甲苯单体通入保持在 -100℃ 下的热解后区。硅片被置于 -15℃ 下的台板上，向 6 英寸的硅晶片表面上沉积聚对二甲苯单体。形成的聚对二甲苯聚合物层的厚度为 1 微米，沉积速度为 700Å/分钟。

实施例 3

采用实施例 2 所述的方法形成聚对二甲苯聚合物层，只是在聚对二甲苯单体沉积过程中用脉冲等离子体进行处理。形成的聚对二甲苯聚合物层的厚度为 3 微米，沉积速度为 2100Å/分钟。

以上已描述了本发明的具体实施方案，其各种变化、改变及改进均是本领域技术人员易于想到的。这些改变、变化及改进也是本发明公开的一部分，也属本发明的精神实质及保护范围。因此，上述描述仅是举例性质，并不构成对本发明的限制。本发明的保护范围由权利要求要求进行限定。

说明书附图

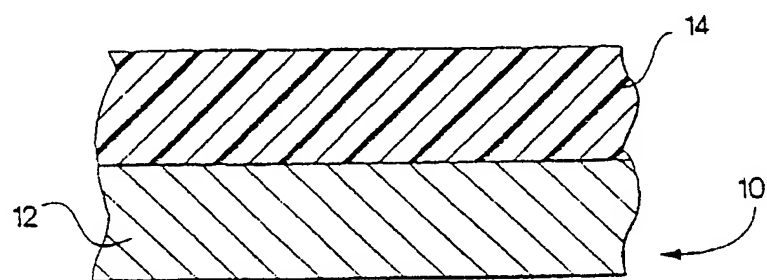


图 1

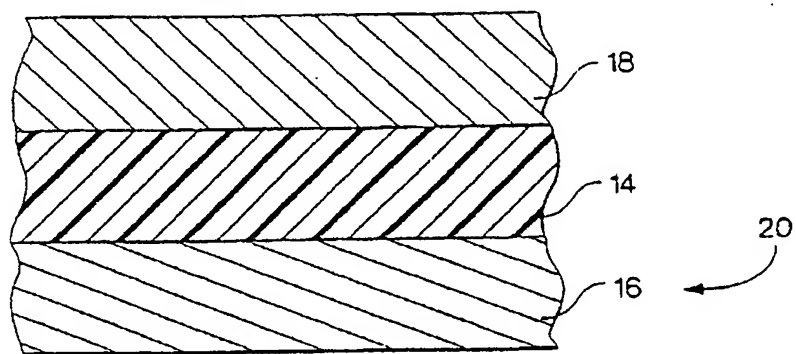


图 2

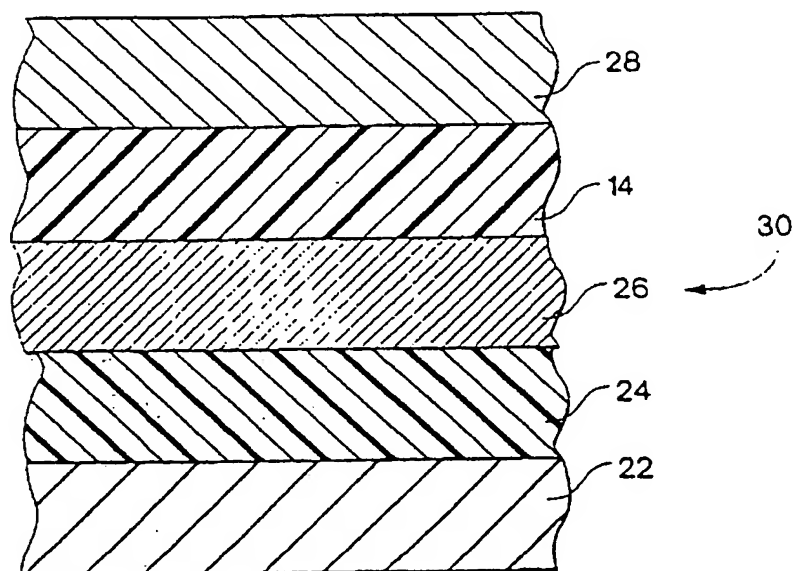


图 4

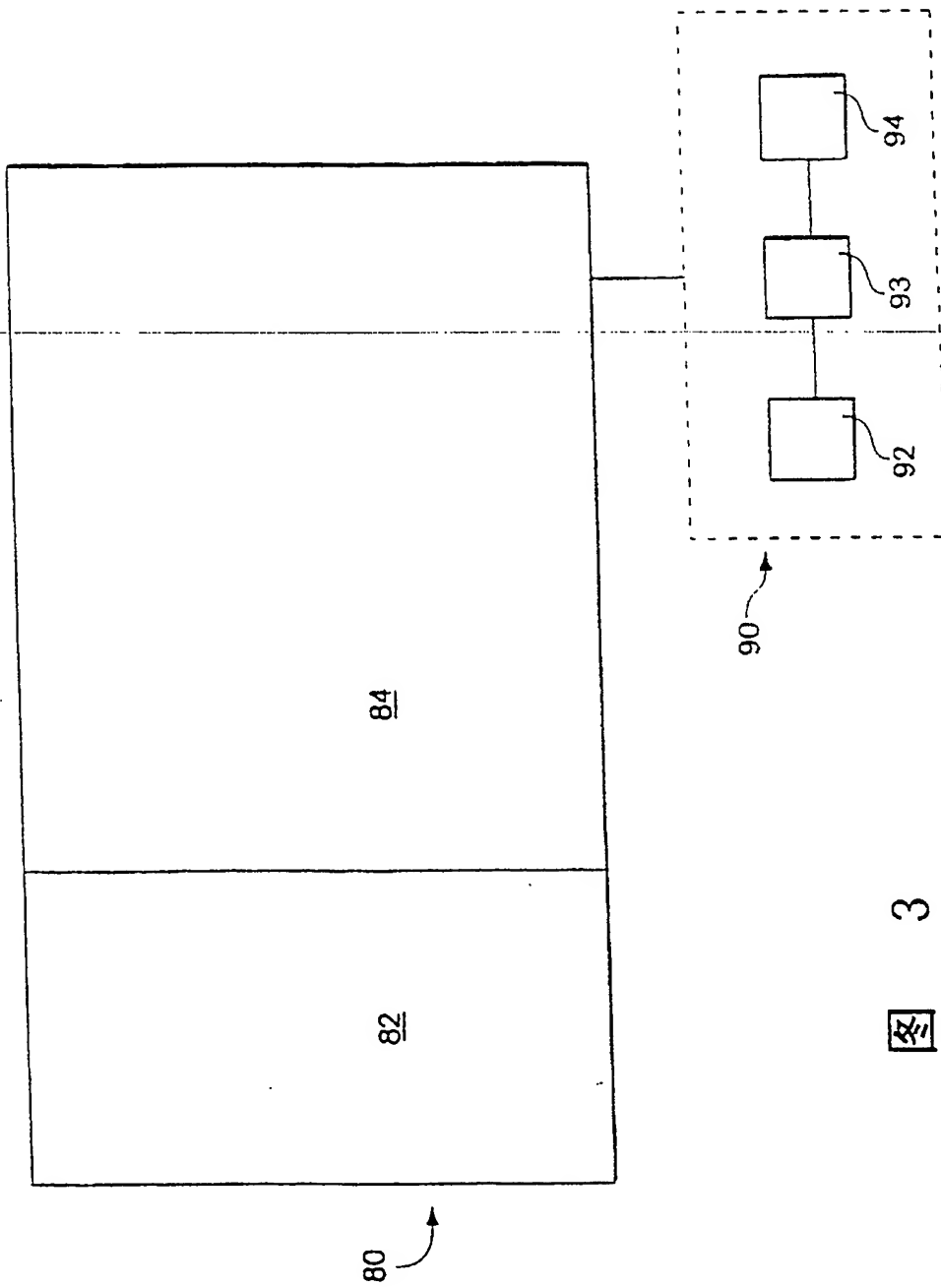
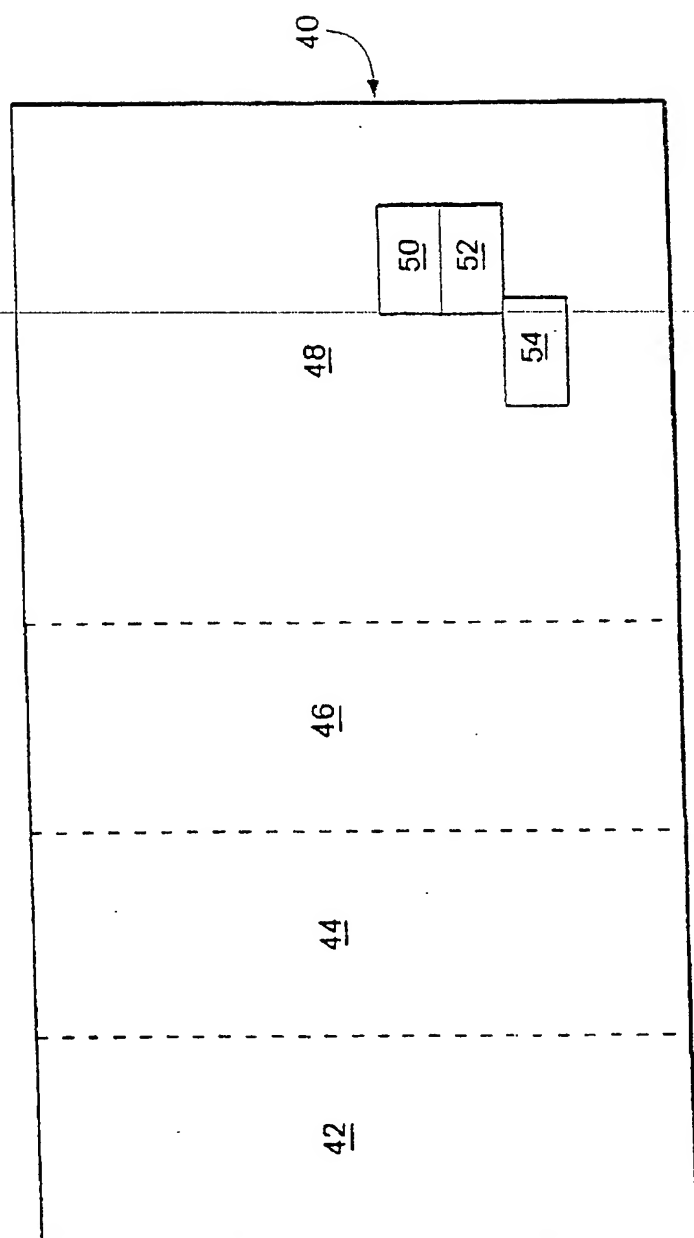


图 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.